

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-231817
(43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int.Cl. C08L 53/02
C08L 23/08
C08L 23/20

(21)Application number : 07-297032
(22)Date of filing : 15.11.1995

(71)Applicant : SHELL INTERNATL RES MAATSCHAPPIJ BV
(72)Inventor : DJIAUW LIE KHONG
HOXMEIER RONALD JAMES
PEASE RODNEY RAY

(30)Priority

| | | |
|-----------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Priority number : 94 340955 | Priority date : 17.11.1994 | Priority country : US |
| 94 340967 | 17.11.1994 | |
| 94 340956 | 17.11.1994 | US |
| | | US |

(54) BLEND OF BLOCK COPOLYMER AND METALLOCENE POLYOLEFIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an elastomer composition comprising the titled blend having improved elastomeric properties, by allowing it to contain a specific block copolymer and a metallocene polyolefin having a specific density and a specific molecular weight distribution.

SOLUTION: An elastomer composition contains (A) a block copolymer wherein at least two monoalkenyl arene blocks (preferably two polystyrene blocks) are separated by a saturated, conjugated diene block (preferably an saturated polybutadiene block) and (B) a metallocene polyolefin of from 8 to 30 wt.% 4-12C α -olefin comonomer and ethylene wherein the density is from 0.86 to 0.91 and the molecular weight distribution (Mw/Mn) is less than 3. Through the above process, an elastomer composition having an improved elastomeric property is obtained.

LEGAL STATUS

| | |
|---|------------|
| [Date of request for examination] | 20.06.2002 |
| [Date of sending the examiner's decision of rejection] | 07.12.2004 |
| [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] | |
| [Date of final disposal for application] | |
| [Patent number] | |
| [Date of registration] | |
| [Number of appeal against examiner's decision of rejection] | 2005-03858 |
| [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] | 04.03.2005 |
| [Date of extinction of right] | |

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231817

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

| (51) Int. Cl. ⁹ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 L 53/02 | L L Y | | C 0 8 L 53/02 | L L Y |
| 23/08 | L C N | | 23/08 | L C N |
| 23/20 | L C Z | | 23/20 | L C Z |

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁)

| | | | |
|--------------|------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平7-297032 | (71) 出願人 | 590002105 シエル・インターナショナル・リサーチ・ マートスハツベイ・ペー・ヴェー オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー・エ ル、カレル・ファン・ビュランドトラ ン・30 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)11月15日 | (72) 発明者 | リー・コン・ジョー アメリカ合衆国、テキサス・77095、ヒュ ーストン、サイレント・セダース・ドライ ブ・8130 |
| (31) 優先権主張番号 | 3 4 0 9 5 5 | (74) 代理人 | 弁理士 川口 義雄 (外2名) |
| (32) 優先日 | 1994年11月17日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 3 4 0 9 6 7 | | |
| (32) 優先日 | 1994年11月17日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 3 4 0 9 5 6 | | |
| (32) 優先日 | 1994年11月17日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックコポリマーとメタロセンポリオレフィンとのブレンド

(57) 【要約】

【課題】 弾性特性の改善されたエラストマー組成物を提供する。

【解決手段】 i) 少なくとも2個のモノアルケニルアレーンブロックが飽和共役ジエンブロックで分離された1種以上のブロックコポリマーと、ii) 密度が0.86~0.91で、分子量分布が3未満のメタロセンポリオレフィンとを含んでなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 i) 少なくとも2個のモノアルケニルアレーンブロックが飽和共役ジエンブロックで分離された1種以上のブロックコポリマーと、ii) 密度が0.86~0.91、分子量分布(Mw/Mn)が3未満である、4~12個の炭素原子を有する8~30重量%の α -オレフィンモノマーとエチレンとのメタロセンポリオレフィンとを含んでなるエラストマー組成物。

【請求項2】 S-E-B-S構造を有する1種のブロックコポリマーを含む請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 メタロセンポリオレフィン中のモノマーがオクテンである請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】 i) 少なくとも2個のモノアルケニルアレーンブロックが飽和共役ジエンブロックで分離されたブロックコポリマー90重量部と、ii) 密度が0.86~0.91、分子量分布が3未満であるメタロセンポリオレフィンポリマー成分10~70重量部とを含んでなる請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】 i) 少なくとも2個のモノアルケニルアレーンブロックが水素化共役ジエンブロックで分離されたブロックコポリマー25~70重量%と、

ii) 密度が0.86~0.91、分子量分布が3未満であるエラストマーポリオレフィンポリマー成分15~60重量%と、

iii) 結晶性ポリオレフィン0~25重量%と、

iv) 粘着付与樹脂15~28重量%とを含んでなる請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】 i) 重合アルケニルアレーンを主成分とする少なくとも2個のブロックAと、重合共役ジエンを主成分とする少なくとも1個のブロックBとを含んでなり、1~60重量%の重合アルケニルアレーンを含み、数平均分子量が55,000~200,000の範囲内であり、共役ジエンブロックの残留エチレン不飽和度が20%未満である第1水素化ブロックコポリマー20~35重量%と、

ii) 重合アルケニルアレーンを主成分とする少なくとも2個のブロックAと、重合共役ジエンを主成分とする少なくとも1個のブロックBとを含んでなり、1~60重量%の重合アルケニルアレーンを含み、数平均分子量が15,000~85,000の範囲内であり、共役ジエンブロックの残留エチレン不飽和度が20%未満である第2水素化ブロックコポリマー8~33重量%と、

iii) 密度が0.86~0.91、分子量分布が3未満のメタロセンポリオレフィン10~30重量%とを含んでなり、第1水素化ブロックコポリマーの分子量対第2水素化ブロックコポリマーの分子量の比率が1.1:1より大きい請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】 第1水素化ブロックコポリマーの数平均分子量が60,000~110,000である請求項6

に記載の組成物。

【請求項8】 第2水素化ブロックコポリマーの数平均分子量が30,000~60,000である請求項6又は7に記載の組成物。

【請求項9】 更にエキステンダー油を含んでいる請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】 メタロセンポリオレフィン、エチレンと4~12個の炭素原子を有する8~30重量%の α -オレフィンモノマーとの分布が良好である請求項1から9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】 請求項1から10のいずれか一項に記載の組成物を含むフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィンを含むブロックコポリマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】容易に圧縮成形又は溶融吹込み成形できる押出可能なエラストマー組成物は通常、スチレンブロックコポリマーと結晶性ポリオレフィンとをブレンドすることにより製造される。このようなブレンドを使用して、自動車用成形品や弾性フィルムを含む様々な製品が製造されている。

【0003】スチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-スチレンエラストマーブロックコポリマー及びスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-スチレンエラストマーブロックコポリマーを、例えばポリオレフィンや粘着付与樹脂のような他の材料とブレンドして、より簡単に押出して加工性及び/又は結合性の改善された弾性シートを得ることができる押出可能エラストマー組成物が生成されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】添加剤は組成物の押出特性や、弾性シートの加工性及び/又は結合性を改善するが、このような添加剤は場合によっては得られるシートの弾性特性に悪影響を及ぼし得る。例えば、前述のエラストマーブロックコポリマーを多量のポリオレフィン及び/又は炭化水素樹脂とブレンドすると、応力緩和特性が損なわれ、このような材料の応力-歪試験はかなりのヒステリシスを示す。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、i) 良好なゴム状弾性を示す1種以上のブロックコポリマーと、ii) 密度が0.86~0.91、分子量分布(Mw/Mn)が3未満である、4~12個の炭素原子を有する8~30重量%の α -オレフィンモノマーとエチレンとのメタロセンポリオレフィンとを含んでなるエラストマー組成物を提供する。ポリオレフィン、4~12個の炭素原子を有する8~30重量%の α -オレフィンモノマーとエチレンとの分布が良好である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の組成物の回復可能エネルギーは好適には60%以上である。

【0007】本発明の組成物に含まれ得る他の化合物には、結晶性ポリオレフィン及び粘着付与樹脂が含まれ得る。

【0008】メタロセンポリオレフィンは、米国特許第5,322,728号及び第5,272,236号明細書に記載のようなメタロセン触媒を用いて製造されたポリオレフィンである。前記特許は参考として本明細書に組み入れる。このようなメタロセンポリオレフィンは、Dow Chemical CompanyからAFFINITY又はENGAGE（エチレン/オクテンコポリマー）の商標で、またExxon Chemical CompanyからEXACT（エチレン/ブテンコポリマー）の商標で市販されている。エチレンを4~12個の炭素原子を有する8~30重量%の α -オレフィンモノマーと共重合させると、メタロセンポリオレフィンの結晶化度は低い。このようなポリオレフィンは、（参考文献で更に詳しく説明されているように）エチレンとモノマーとの分布が良好である。

【0009】ブロックコポリマーは、少なくとも2個のモノアルケニルアレンブロック（好ましくは2個のポリスチレンブロック）が、飽和共役ジエンブロック（好ましくは飽和ポリブタジエンブロック）で分離されている。分枝状もしくはラジアルポリマー又は官能化ブロックコポリマーも有用な化合物であり得るが、好ましいスチレンブロックコポリマーは線状構造を有する。

【0010】ポリスチレン-飽和ポリブタジエン-ポリスチレン（S-E-B-S）及びポリスチレン-飽和ポリイソブレン-ポリスチレン（S-E-P-S）ブロックコポリマーは、数平均分子量が5,000~35,000のポリスチレン末端ブロックと、数平均分子量が20,000~170,000の飽和ポリブタジエン又は飽和ポリイソブレン中間ブロックとからなる。飽和ポリブタジエンブロックは好ましくは35%~55%が1,2-配置であり、飽和ポリイソブレンブロックは好ましくは85%以上が1,4-配置である。

【0011】コポリマーが線状構造の場合、スチレンブロックコポリマーの総数平均分子量は好ましくは30,000~250,000である。このようなブロックコポリマーの平均ポリスチレン含量は10重量%~35重量%であり得る。

【0012】本発明で有用なS-E-B-Sブロックコポリマーは、Shell Chemical Companyから市販されており、数平均分子量は50,000であり、各ポリスチレン末端ブロックの数平均分子量は7,200であり、ポリスチレン含量は30重量%である。

【0013】遊離基、カチオン及びアニオン開始剤又は

重合触媒を用いて、これらのポリマーを製造することができる。このようなポリマーは、塊状重合法、溶液重合法又は乳化重合法を用いて製造され得る。いずれの場合も、少なくともエチレン不飽和結合を含むポリマーが一般に、グラム、粉末、ペレット等のような固体として回収される。

【0014】一般に、溶液アニオン重合法を使用する場合、重合すべき1種以上のモノマーを、適切な溶媒中、-150℃~300℃の範囲内の温度で、好ましくは0℃~100℃の範囲内の温度で同時に又は逐次有機アルカリ金属化合物と接触させて、共役ジオレフィンポリマー及び共役ジオレフィンとアルケニル芳香族炭化水素とのコポリマーを製造する。特に効果的なアニオン重合開始剤は、一般式：



（式中、Rは、1~20個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、芳香族又はアルキル置換芳香族炭化水素基であり、nは1~4の整数である）で表される有機リチウム化合物である。

【0015】三ブロック、四ブロック及びより高次の反復構造を得るための逐次重合法の他に、少なくともアニオン開始剤を使用して、ジエンブロックに反応性（“ライブ”）鎖末端を有するスチレン-ポリジエン二ブロック重合体を製造することができ、この鎖がカップリング剤を介して反応し、例えば（S-I）_xY構造又は（S-B）_xY構造（式中、xは2~30の整数であり、Yはカップリング剤であり、Iはイソブレンであり、Bはブタジエンであり、S-I又はS-Bジブロックの65%以上はカップリング剤と化学結合する）を生成し得る。Yは通常、製造されるポリマーに比べて分子量が小さく、当業界で公知の多数の材料のいずれ（例えばハロゲン化有機化合物；ハロゲン化アルキルシラン；アルコキシシラン；アルキルやアリールベンゾエート、二官能価脂肪族エステル（例えばジアルキルアジベート等）のような様々なエステル；ジビニルベンゼン（DVB）やDVBの低分子量ポリマーのような多官能価剤）でもあり得る。選択するカップリング剤によって、最終ポリマーは、完全にもしくは部分的にカップリングした線状三ブロックポリマー（x=2）即ちSIYISであるか、又は分枝状、ラジアル又は星状配置であり得る。カップリング剤は低分子量であるから、最終ポリマーの特性に実質的に作用しない。通常DVBオリゴマーを使用して、ジエンアーム数が7~20又はそれ以上である星状ポリマーを生成する。

【0016】結合したポリマーでは二ブロック単位すべてが同一である必要はない。実際、カップリング反応中に様々な“リビング”二ブロック単位を合わせて、様々な非対称構造を得ることができる。即ちスチレン及びジエンの序列ブロック長と同様、全二ブロック鎖長も異なり得る。

【0017】星状ポリマーのS-E-B又はS-E-Bポリマーアーム数は大きくなり得るので、本発明の星状ポリマーの数平均分子量は線状S-E-B-S又はS-E-P-Sポリマーよりも遥かに大きく、即ち500,000まで又はそれ以上になり得る。このようなより高分子量のポリマーはより低分子量の線状ポリマーの粘性を示し、従って高分子量であるにもかかわらず加工可能である。

【0018】ブロックコポリマーを水素化して、耐候性や酸化安定性を改善する。一般にポリマーの水素化又は選択的水素化は、従来技術で公知の幾つかの水素化方法のいずれかを用いて達成され得る。例えば、米国特許第3,494,942号、第3,634,594号明細書、第3,670,054号、第3,700,633号及びRe. 27,145号明細書に教示されているような方法を用いて水素化することができる。これらの特許明細書は参考として本明細書に組み入れる。従来技術で公知であり、エチレン不飽和結合を含むポリマーの水素化、及び芳香族炭化水素やエチレン不飽和結合を含むポリマーの水素化又は選択的水素化のために本発明で有用な方法は、適切な触媒、特に鉄族金属原子（とりわけニッケル又はコバルト）を含む触媒又は触媒前駆体及び適切な還元剤（例えばアルミニウムアルキル）を使用することからなる。

【0019】一般に、適切な溶媒中、20℃～100℃の範囲内の温度で、7 atm～340 atm、好ましくは7 atm～70 atmの範囲内の水素分圧で水素化を達成する。一般に、全容液を基準にして鉄族金属が10重量ppm～500重量ppmの範囲内である触媒濃度を使用し、水素化条件での接触を一般に、60分～240分の時間継続する。水素化が終了した後に、水素化触媒及び触媒残留物を一般にポリマーから分離する。

【0020】本発明では様々な粘着付与樹脂を使用することができる。特に、粘着付与樹脂の目的は、例えばエラストマーシートを材料の他のウェブ又は層に結合する感圧接着剤として作用し得るエラストマーウェブを提供することである。勿論、様々な粘着付与樹脂が知られており、例えば米国特許第4,789,699号、第4,294,936号及び第3,783,072号に開示されている。粘着付与樹脂に関する前記特許の内容は参考として本明細書に組み入れる。エラストマーポリマーやポリオレフィンと相容性であり、高い加工（例えば押出）温度に耐え得る粘着付与樹脂ならどのようなものでも使用することができる。一般に、そのより良好な温度安定性のために、水素化炭化水素樹脂が好ましい粘着付与樹脂である。以下の段落では、3種の特定の粘着付与樹脂に関する情報を開示する。そのうち2種（REGALREZ及びARKON Pシリーズ粘着付与剤（REGALREZ及びARKONは商標である））は水素化炭化水素樹脂の例であり、ZONATAC 501 liteはテルペン炭化水素（ZONATACは商標であ

る）である。勿論、3種の粘着付与樹脂を特記したが、本発明はこのような3種の粘着付与樹脂の使用には限定されず、組成物の他の成分と相容性で、高い加工温度に耐え、本発明の目的を達成することのできる他の粘着付与樹脂を使用することもできる。

【0021】Hercules Incorporatedの製品であるREGALREZ炭化水素樹脂は、純粋なモノマー炭化水素供給原料を重合、水素化して製造された完全水素化 α -メチルスチレン型低分子量炭化水素樹脂である。等級1094、3102、6108及び1126は、プラスチックの変性剤、接着剤、塗料、シーラント及びコーキング材に使用することが提案されている安定性の高い淡色低分子量非極性樹脂である。これらの樹脂は、種々の油、ろう、アルキド、プラスチック、及びエラストマーと相容性があり、通常の有機溶媒に溶解する。

【0022】Arizona Chemical Co., の製品ZONATAC 501 lite樹脂は、軟化点が105℃、ガードナーカラー（ヘプタン中50%）が土色（land）、ガードナーカラーニート（純品）が2+（ガードナーカラー1（ヘプタン中50%）は、APHAカラー70にほぼ等しい）、比重（25°/25℃）が1.02、引火点（クローズドカップ（closed cup）、℃）が250℃である。

【0023】押出可能なエラストマー組成物で使用されるエキステンダー油は、分解することなしに押出可能なエラストマー組成物の他の成分と溶融加工できねばならない。エキステンダー油の一例は、Pennzoil Company Pennreco DivisionからDrakeol 34の商品名で市販されている白鉱油である。Drakeol 34は15℃での比重が0.864-0.878、引火点が238℃、38℃での粘度が370-420 SUSである。適切な植物油や動物油又はそれらの誘導体をエキステンダー油として使用してもよい。

【0024】押出可能なエラストマー組成物の添加成分は、各成分について広範囲の使用量にわたって使用できる。指針としては、エラストマーブロックコポリマー、メタロセンポリオレフィン、結晶性ポリオレフィン、粘着付与樹脂及びエキステンダー油の5成分押出可能なエラストマー組成物を使用すると、エラストマーフィルムについて最良結果が得られた。表1に示す以下の範囲は一例である。これらの範囲は単に例示的であって、組成物中の様々な成分の量の指針として役立つ。

【0025】

【表1】

表1

| | 重量% |
|--------------------|-------|
| エラストマーブロックコポリマー | 25~70 |
| 例えばIS-DB-SXはS-EP-S | |
| メタロセンポリオレフィン | 15~60 |
| 粘着付与剤 | 15~28 |
| 結晶性ポリオレフィン | 0~25 |

【0026】従来、本発明は更に、 0~15

i) 少なくとも2個のモノアルケニルアレンブロックが水素化共役ジエンブロックで分離された25~70重量%のブロックコポリマーと、

ii) 密度が0.86~0.91、分子量分布が3未満であり、4~12個の炭素原子を有し、且つエチレンと8~30重量%の α -オレフィンモノマーとの分布が良好であるエラストマーポリオレフィンポリマー成分15~60重量%と、

iii) 結晶性ポリオレフィン0~25重量%と、

iv) 粘着付与樹脂15~28重量%とを含んでなるエラストマー組成物に関する。

【0027】本発明の組成物は好ましくは更に、エキステンダー油を含んでいる。

【0028】エラストマーフィルム形成に使用する押出可能なエラストマー組成物を5成分押出可能な組成物で説明したが(表1参照)、組成物の流れ促進剤として機能する結晶性ポリオレフィンを、他の相容性のある流れ促進剤又は加工助剤に代えてもよいし、又はこれらを全く用いないで、粘着付与樹脂を流れ促進剤及び/又はエキステンダー油として作用させることもできる。加工助剤として機能するエキステンダー油を、他の相容性のある加工助剤に代えてもよいし、又は全て除去して、粘着付与樹脂をエキステンダー油として作用させることもできる。例えば、REGALREZ粘着付与剤のような低分子量炭化水素樹脂は粘度降下剤及び/又はエキステンダー油としても作用し得るので、押出可能な組成物はエラストマーポリマーと粘着付与樹脂(例えばREGALREZ粘着付与剤)とを含み得る。

【0029】弾性シートの形成に使用する押出可能なエラストマー組成物の主成分は前述したが、このような押出可能なエラストマー組成物はこれらに限定はされず、本発明の目的に適う押出可能なエラストマー組成物に悪影響を及ぼさない他の成分を含み得る。添加成分として使用できる材料の例としては、顔料、酸化防止剤、安定剤、界面活性剤、ろう、流れ促進剤、溶媒、粒状物、及び組成物の加工性やペレット取扱を高めるために添加する添加剤が含まれるが、これらに限定はされない。

【0030】本発明の適切な押出可能なエラストマー組成物は、2個のモノアルケニルアレンブロックが飽和共役ジエンブロックで分離された線状スチレンブロックコポリマー90重量部と、密度が0.86~0.91、分子量分布が3未満であり、4~12個の炭素原子を有する8~30重量%の α -オレフィンモノマーとエチレンとの分布が良好なメタロセンポリオレフィン10~70重量部とを含んでなる。

【0031】このようなブレンドは、スチレンブロックコポリマーと従来のポリオレフィンとの慣用的なブレンドに比べて、弾性と引張強さと引張破断点残留歪と耐溶剤性とのバランスが驚くほど優れている。

【0032】押出可能な弾性組成物は、Shell Chemical Company製スチレンブロックコポリマーの量を変えて、Dow Chemical Company又はExxon Chemical Company製メタロセンポリオレフィンとブレンドして製造した。使用した添加成分には、結晶性ポリオレフィン(Petrothene NA 601ポリエチレン)、粘着付与樹脂(REGALREZ 1126炭化水素樹脂)、及びエキステンダー油(Drakeol 34白色鉱油)が含まれる。

【0033】本明細書で使用する“弾性”という用語は、バイアス力を加えると延伸可能であり、即ち少なくとも60%(即ち緩和した非バイアス長さの少なくとも160%に相当する延伸したバイアス長さ)まで伸長可能であり、また延伸伸長力を開放すると伸長部の少なくとも55%を回復する材料を意味する。例えば長さ2.54cmの材料の試料を仮定すると、少なくとも4.1cmまで伸長可能であり、4.06cmまで伸長して力を開放すると、3.23cm以下の長さまで回復する。多数の弾性材料は、60%を遙かに超える程度まで(即ち緩和した長さの160%を遙かに超える程度まで)、例えば100%以上伸長し得、これらの多くは、延伸力を開放すると、実質的にその初期緩和長さに、例えば初期緩和長さの105%以内に回復する。

【0034】本明細書で使用する“回復”又は“回復する”という用語は、バイアス力を加えて材料を延伸させた後にバイアス力を開放すると、延伸した材料が収縮することを意味する。例えば、緩和した非バイアス長さが2.54cmの材料を、3.81cmの長さまで延伸させて50%ほど伸長すると、材料は50%の1.27cm伸長し、延伸した長さは緩和した長さの150%である。この延伸した材料を収縮させると、即ちバイアス延伸力を開放した後に2.79cmの長さを回復すると、材料は1.27cmの伸長の80%(1.02cm)回復した。回復は[(最大延伸長さ-最終試料長さ)/ (最大延伸長さ-初期試料長さ)] \times 100で表すことができる。

【0035】本明細書で使用する“応力緩和”という用

語は、弾性材料を特定の伸長速度で所定長さまで伸張させた後の最大荷重もしくは力（又はある初期長さで測定した荷重もしくは力）と、試料を所定の時間、例えば0分～30分の間保持した後に測定した残留荷重又は力との間の引張応力又は荷重の損失%を意味する。本発明で特に明記する場合を除き、応力緩和は、弾性材料の特定の伸長時での初期荷重の損失%で表す。応力緩和は、弾性材料を50.8cm/分の速度で160%（即ち材料の初期長さの260%）まで伸張させた後に測定した初期最大荷重と、この試料をこの長さで30分間維持した後に測定した残留荷重との差をこの長さでの初期最大荷重で割って計算して決定する。試験は、幅7.62cm、高さ2.54cmのジョー面に取り付けた100mm×7.62cmの試料を用いて、Instron Model 1122 Universal Test Machineで実施することができる。例えば160%伸張させて（即ち材料の初期長さの100mmから260mmまで260%伸張させて）30分後の応力緩和を、以下の式：応力緩和＝（ピーク荷重_{160%}－荷重_{160% @ 30分}）／（ピーク荷重_{160%}）×100を用い、パーセンテージとして表すことができる。

【0036】本明細書で使用する“引張強さ”という用語は、フィルムから切断した幅3mm、厚さ0.15cmのダンベル試料を用いて、ASTM D-412に従って測定した伸長すべき弾性材料の耐性を意味する。エラストマーブロックコポリマーと例えばポリオレフィン（メタロセン及び／又は結晶性）、粘着付与剤及び／又はエクステンダー油のような他の材料とのブレンドから成形したフィルムを圧縮成形した。引張試験はInstron Model 1122 Universal Test Machineで実施することができる。代替の引張試験試料は、幅7.62cm、高さ2.54cmのジョー面に取り付けた100mm×7.62cmの試料である。

【0037】本明細書で使用する“回復可能エネルギー”という用語は、特定の長さで伸長したときに弾性材料が保持しているエネルギーを意味する。回復可能エネルギーは、例えばInstron Model 1122 Universal Test Machineのような引張試験装置を用い、弾性材料試料を2.54cm/分で150%（即ち材料の初期緩和長さの250%）まで伸長し、1ヒステリシスループでゼロ荷重に戻して測定する。回復可能エネルギー%は、第1ヒステリシスループの収縮曲線下の領域を、第1ヒステリシスループの伸長曲線下の領域で割り、100をかけて決定する。

【0038】本明細書で使用する“損失”という用語は、弾性材料が特定長さまで伸長し、次いで回復させた後の弾性材料の耐伸長性の減少を意味する。損失は、例えばInstron Model 1122 Univ

ersal Test Machineのような引張試験装置を用い、弾性材料試料を2.54cm/分で150%（即ち材料の初期緩和長さの250%）まで伸長し、1ヒステリシスループでゼロ荷重に戻し、次いで材料を再度2.54cm/分で150%伸長して測定する。損失%は、第2ヒステリシスループの伸長曲線下の領域を、第1ヒステリシスループの伸長曲線下の領域で割り、この値を1から引き、次いで100をかけて決定する。

【0039】本明細書で使用する“残留歪”又は“残留歪%”という用語は、材料が特定の伸長状態から開放された直後にスナップバックさせずに緩和状態にあるときに測定した弾性材料の変形を意味する。残留歪%は、1サイクル後のゼロ荷重伸長を初期試料ゲージ長さで割り、次いで100をかけて決定する。ゼロ荷重伸長は、引張試験装置で荷重を記録する前の、引張試験装置のジョーの第2サイクル開始時における移動距離である。残留歪は、例えばInstron Model 1122 Universal Test Machineのような引張試験装置を使用し、弾性材料試料を2.54cm/分で150%伸長し、サイクルを1ヒステリシスループでゼロ荷重に戻して測定してもよい。

【0040】本明細書で使用する“破断点残留歪”という用語は、材料が伸長して破断した後に測定した弾性材料の変形を意味する。破断点残留歪はASTM D 412に従って測定し、試料が破断してから10分後に、2片の試料が破断した全部の領域で実質的に合わさるようにつなげる。破断点残留歪%は、つなげた切片間の距離から標線間の元の距離を引き、標線間の元の距離で割り、次いで100をかけて決定する。

【0041】本明細書で使用する“数平均分子量”は、ポリスチレン標準を用いる従来のゲル透過クロマトグラフィ技術により決定した。全ての分子量は、分子量が少量増加する水素化の前に実施する。

【0042】本発明は更に、2種以上ブロックコポリマーを含むエラストマー組成物に関する。

【0043】従って、本発明は更に、高分子量スチレンブロックコポリマーと、低分子量スブロックコポリマーと、密度が0.86～0.91、分子量分布が3未満であり、4～12個の炭素原子を有する8～30重量%のα-オレフィンモノマーとエチレンとの分布が良好なメタロセンポリオレフィンとの混合物を含んでなるエラストマー組成物に関する。このような組成物は、改良された延伸吹込成形（extension blowing）組成物である。10～30重量%のメタロセンポリオレフィンを有する組成物は改善された弾性を示しつつ、フィルム押出工程で優れた特性を維持する。

【0044】このような押出可能組成物は好適には、i) 高分子量の第1水素化ブロックコポリマー20～35重量%と、ii) 低分子量の第2水素化ブロックコポ

リマー 8~33 重量%と、i i i) 密度が 0.86~0.91、分子量分布が 3 未満であり、4~12 個の炭素原子を有する 8~30 重量%の α -オレフィンモノマーとエチレンとの分布が良好なメタロセンポリオレフィン 10~30 重量%と、i v) 非芳香族プロセス油 10~30 重量%と、v) 水素化ブロックコポリマーと相容性のポリマー 5~15 重量%とを含んでなり、第 1 水素化ブロックコポリマーの分子量対第 2 水素化ブロックコポリマーの分子量の比率は 1:1 より大きい。

【0045】第 1 水素化ブロックコポリマーは、重合アルケニルアレーンを主成分とする少なくとも 2 個のブロック A と、重合共役ジエンを主成分とする少なくとも 1 個のブロック B とを含んでなり、第 1 水素化ブロックコポリマーは、1~60 重量%の重合アルケニルアレーンを含み、数平均分子量は 55,000~200,000 の範囲内であり、共役ジエンブロックの残留エチレン不飽和結合(度)は 20% 未満である。

【0046】第 2 水素化ブロックコポリマーは、重合アルケニルアレーンを主成分とする少なくとも 2 個のブロック A と、重合共役ジエンを主成分とする少なくとも 1 個のブロック B とを含んでなり、第 2 の水素化ブロックコポリマーは、1~60 重量%の重合アルケニルアレーンを含み、数平均分子量は 15,000~85,000 の範囲内であり、共役ジエンブロックの残留エチレン不飽和結合は 20% 未満である。

【0047】前述の組成物から製造できるエラストマーフィルムは、厚さが 0.0025~0.0125 cm のフィルムであり、当業界で公知の押出装置、押出条件及び押出技術を用いて、前記組成物を押出注型又は押出吹込成形して製造することが好ましい。

【0048】本発明のエラストマーフィルムの製造方法は、前述のポリマー組成物を供給し、このポリマー組成物をギャップが 0.0125 cm 以上 0.305 cm 未満のダイで押出し、押出したフィルムに気体による差圧を加えて 0.00125 cm~0.0254 cm の厚さに膨張させ、膨張した押出フィルムを急冷する段階からなる。

【0049】水素化ブロックコポリマーは、独立して選択され得る少なくとも 2 個のアルケニルアレーンポリマーブロック A と、少なくとも 1 個のエラストマー共役ジエンポリマーブロック B とを有する。ブロックコポリマーの好ましい構造は、 $(A-B)_n-A$ (式中、 n は 1~20 の整数である) である。

【0050】各ブロックがブロックを特徴付けるタイプの主要なモノマーである限り、ブロック A 及び B は、ホモポリマーブロックであっても、ランダムコポリマーブロックであっても、テーパードコポリマーブロックであってもよい。例えば、ブロックコポリマーは、ブロックが個々にアルケニルアレーンを主成分とする限り、スチレン/ α -メチルスチレンコポリマーブロック又はスチ

レン/ブタジエンランダムもしくはテーパードコポリマーブロックであるブロック A を含み得る。ブロック A は好ましくはモノアルケニルアレーンホモポリマーブロックである。“モノアルケニルアレーン”という用語は、特にスチレン及びその類似体や相同体(例えば α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン及び他の環状アルキル化スチレン、特に環状メチル化スチレン)、並びに他のモノアルケニル多環式芳香族化合物(例えばビニルナフタレン、ビニルアントラセン等)のようなベンゼン系列のものを包含する。好ましいモノアルケニルアレーンは、スチレンや α -メチルスチレンのようなモノビニル単環式アレーンであり、スチレンが特に好ましい。

【0051】ブロックを特徴付けるタイプの主要モノマーであるとは、ブロック A の 75 重量%以上がアルケニルアレーンモノマー単位であり、ブロック B の 75 重量%以上が共役ジエンモノマー単位であることを意味する。

【0052】ブロック B が共役ジエン単位を主とする限り、ブロック B は、共役ジエンモノマーのホモポリマー、2 種以上の共役ジエンのコポリマー、及び 1 種以上のジエンとモノアルケニルアレーンとのコポリマーを含み得る。共役ジエンは好ましくは 4~8 個の炭素原子を含んでいる。このような適切な共役ジエンモノマーの例には、1,3-ブタジエン(ブタジエン)、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン(ビペリレン)、1,3-ヘキサジエン等が含まれる。

【0053】好ましくは、使用され得る共役ジメチルとアルケニルアレーン炭化水素とのブロックコポリマーは、水素化前の 1,2-微細構造含有率が 7~100%、更に好ましくは 25~65%、最も好ましくは 35~55% のブタジエン誘導エラストマーを含んでいる。モノマー単位がアルケニルアレーンモノマー単位であるコポリマーの比率は、ブロックコポリマーの 1~60 重量%、好ましくは 5~50 重量%、更に好ましくは 15~45 重量%、最も好ましくは 20~40 重量%である。

【0054】ブロックコポリマーは、例えば米国特許第 3,251,905 号、第 3,390,207 号、第 3,598,887 号及び第 4,219,627 号明細書に記載のように、よく知られたモノマーの逐次添加手法、モノマーの漸増添加手法又はカップリング手法を含むブロック重合法や共重合法により製造することができる。前記特許は参考として本明細書に組み入れる。ブロックコポリマー技術でよく知られているように、重合反応性比の差を用いて共役ジエンとアルケニルアレーンモノマーとの混合物を重合し、テーパードコポリマーブロックをマルチブロックコポリマーに組み込むことができ

る。米国特許第3, 251, 905号、第3, 265, 765号、第3, 639, 521号及び第4, 208, 356号明細書を含む様々な特許に、テーバードコポリマーブロックを含むマルチブロックコポリマーの製造が記載されている。前記特許は参考として本明細書に組み入れる。

【0055】所望とあれば、前述の方法により、前述のポリマー及びコポリマーを容易に製造することができる。しかしながら、これらのポリマー及びコポリマーの多くは市販されており、市販品を使用すれば、全工程に含まれる加工工程数を減らすことができるので、通常は市販ポリマーを使用することが好ましい。

【0056】本発明の第2のブロックコポリマーは、分子量が第1のブロックコポリマーよりも小さく、熔融温度を下げて組成物の加工性を改善することが知見された。しかしながら、他の熔融温度降下方法とは異なり、より低分子量のブロックコポリマーを添加すると、フィルム形成性かなり損なわれることが判明した。

【0057】本発明の組成物の非芳香族プロセス油成分は好ましくは、芳香族炭化水素の含有量は、クレーゲル分析による測定で約10重量%未満である。許容可能な軟化油は業界では、軟化油、鉱油及びエキステンダー油とも呼ばれている。これらの油は通常、組成物のコストを低減し、組成物のモジュラスを下げるためにゴム組成物に配合されている。本発明の非芳香族プロセス油の引火温度は好ましくは170℃～300℃である。

【0058】低分子量液体ポリブタジエンのような合成エキステンダー油を非芳香族プロセス油として使用してもよい。

【0059】非芳香族プロセス油の必要量は、好ましくは組成物の10～30重量%、最も好ましくは15～25重量%である。

【0060】本発明の弾性フィルム組成物は、現在業界で行われているポリマーブレンド技術（例えばバンバリーパッチミキサー、ファーレルコンティニユアスミキサー及び二軸スクリュウ押出機のような混合装置を用いる連続混合法やパッチ混合法）を用いて製造することができる。200～約230℃の熔融温度で混合を実施すると、十分に混合した組成物を得ることができる。混合が不十分な組成物を押出して形成したフィルムは通常、ゲル度が高いか又はフィッシュアイの外観を呈し、またブロッキングする傾向にある。

【0061】標準的な押出装置、標準的な技術及び通常の条件を用いて、本発明の組成物から押出吹込成形フィルムを製造することができる。標準的な技術には、押出吹込成形法及び押出注型法が含まれるが、これらに限定はされない。押出吹込成形法の場合、ポリオレフィン型押出機スクリュウが好ましいが、他の設計も許容可能である。0.0127～0.305cmのダイギャップが許容可能であり、0.0254～0.203cmのギャ

ップが好ましく、0.051～0.102cmのギャップが最も好ましい。200℃～230℃のダイ温度が許容可能であり、204℃～226℃の温度が好ましい。2:1のブローアップ比が好ましい。押出機で吹込成形したフィルムをデュアルリップ冷却環で急冷することが好ましい。本発明の組成物で製造したフィルムはモジュラスが低いので、バブルチャター (bubble chatter) を回避するためローラー型案内板が好ましい。

【0062】本発明の組成物から押出吹込成形したフィルムの厚さは0.00127～0.0254cmであり、好ましくは0.0254～0.0152cmであり、最も好ましくは0.00254～0.0127cmである。

【0063】本発明の組成物を成形して、モジュラスが小さく、引張強さに優れ、機械方向及び横断方向での極限伸びが共に大きく、永久歪が小さく、回復可能エネルギーの大きいフィルムにすることができる。この組成物の成分は更に、代替のエラストマーフィルム組成物ほど高価ではない。本発明の組成物を用いれば、機械方向及び横断方向の100%モジュラスが共に13.6atm未満のフィルムを得ることができる。本発明の組成物から製造したフィルムの回復可能エネルギーは、約70%よりも大きく、永久歪は12%未満である。

【0064】

【実施例】

比較例A及びB

比較例Aでは、エラストマーフィルムの製造に好ましい配合物に前述のS-EB-Sエラストマーを配合した。この配合物は、63重量%のS-EB-Sエラストマーと、20重量%のポリエチレン樹脂と、17重量%の粘着付与樹脂とを含んでいた。比較例Bでは、S-EB-Sエラストマーを、Dow製ENGAGE EG 8100エラストマー (ENGAGEは商標である)、即ち分子量分布が3未満であり、76重量%のエチレンと24重量%のオクテンとの分散が良好であり、密度が0.87のエラストマーポリオレフィンに完全に代えた場合を示す。

【0065】実施例1～3

実施例1、2及び3では、比較例Aの結晶性ポリオレフィン、分子量分布が3未満で、4～8個の炭素原子を有する α -オレフィンモノマーとエチレンとの分散が良好であり、密度が0.86～0.91のメタロセンポリオレフィンに代える。

【0066】比較例A、B及び実施例1～3の各成分の重量%を表2に示す。従来の圧縮成形手法に基づき、熱及び圧力を用いて、各実施例の押出可能組成物のペレットを圧縮してフィルムにした。フィルムを切断して、幅3mm、厚さ0.15cmのダンベル形状の試料にした。圧縮したフィルムの応力-歪特性を、ASTM D

-412に従い一定速度の伸長試験器: Instron Model 1122 Universal Testing Instrumentを用いて調べた。各試料を、幅7.62cm×高さ2.54cmでジョースパン即ち距離が5.08cmのジョー面に長手方向に取り付けた。表3に示す応力-歪特性に関する最初の一連の測定試験では、Instron Model 1122 Universal Test Instrumentのクロスヘッド速度を25.4cm/分にセットした。試料の引張強さ、破断点伸び、残留歪、及び100%伸び率（即ち材料の初期緩和長さの200%での）及び300%伸び率における（即ち材料の初期緩和長さの400%での）モジュラス又は荷重を測定した。

【0067】クロスヘッド速度を2.54cm/分にセットしたInstron Model 1122 Universal Test Machineを用いて、ヒステリシス特性を測定した。“定義”の項で前述した損失、動的回復可能エネルギー及び残留歪を調べ、それを表3に示す。

【0068】結果によれば、比較例Bで回復可能エネルギーがかなり低下し、かくしてエラストマー特性が比較例Aに比べて悪くなる。実施例1〜3では、引張強さ及び回復可能エネルギーが比較例Aよりも改善された。

【0069】

【表2】

表2

| 例 | A | B | 1 | 2 | 3 |
|-----------------------|----|----|----|----|----|
| S-EP-Sブロック コポリマーa) | 63 | | 63 | 63 | 63 |
| メタロセン ポリオレフィン | | | | | |
| 1 b) | | 63 | 20 | | |
| 2 c) | | | | 20 | |
| 3 d) | | | | | 20 |
| 結晶性 ポリオレフィンe) | 20 | 20 | | | |
| 粘着付与樹脂f) | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 |

a. Shell Chemical Co. 製Shell KRATON G1659 S-EP-Sポリマー（70%結合、30%スチレン、標的 $M_n=7,200-35,600-7,200$ ）。

b. Dow 製ENGAGE EG 8100ポリマー（24%オクテン、密度0.87）。

c. Dow 製AFFINITY PL1845ポリマー（9.5%オクテン、密度0.903）。

d. Dow 製AFFINITY PL1880ポリマー（12%オクテン、密度0.902）。

e. Quantum Chemical Co. 製PETROTHENE MA 601-04ポリエチレン。

f. Hercules Chemical Co. 製REGALREZ 1126炭化水素樹脂。

【0070】

【表3】

表3

| 例 | A | B | 1 | 2 | 3 |
|----------------|------|-------|------|-------|-------|
| メルトフロー $g/10'$ | | | | | |
| 190°C/2.16Kg | 16 | 4.2 | 4.9 | 5.9 | 5 |
| 応力-歪特性: | | | | | |
| (クロスヘッド速度 | | | | | |
| 25.4cm/分) | | | | | |
| 100%モジュラス atm | 12.9 | 24.4 | 7.2 | 12.3 | 12.3 |
| 300%モジュラス atm | 18.7 | 35.5 | 16.0 | 22.5 | 22.5 |
| 500%モジュラス atm | 28.6 | 49.0 | 25.9 | 38.8 | 38.1 |
| 引張強さ atm | 94.0 | 105.5 | 96.0 | 117.1 | 122.6 |
| 破断点伸び % | 58.6 | 58.0 | 51.3 | 59.2 | 59.9 |
| ヒステリシス特性: | | | | | |
| (1ループ、クロスヘッド | | | | | |
| 速度2.54cm/分) | | | | | |
| 回復エネルギー % | 66 | 47 | 78 | 74 | 75 |
| ヒステリシス残留歪 % | 14 | 23 | 11 | 14 | 14 |
| 荷重除去応力 | | | | | |
| 8 100%伸び atm | | | | | |
| 1回目荷重 | 9.1 | 12.4 | 8.5 | 9.5 | 9.5 |
| 2回目荷重 | 8.8 | 12.1 | 8.2 | 9.2 | 9.2 |

【0071】実施例4及び5

実施例4及び5では、比較例Aのブロックコポリマー部分を、分子量分布が3未満で、4~8個の炭素原子を有する α -オレフィンモノマーとエチレンとの分散が良好で、密度が0.86~0.91のメタロセンポリオレフィンに代えた例を示す。

【0072】比較例A及び実施例4、5の各成分の重量%を表4に示す。各実施例の押出可能組成物を使用し、これを圧縮成形して、比較例Aで説明したようなフィルムにした。比較例Aで記載したようにして特性について試料を試験した。結果は表5に示す。更に、Instron Model 1122 Universal Test Machineを用いて、実施例4、5及び比較例Aの応力緩和を測定し、前述のようにして調べた。結果は表5に示す。

【0073】実施例4及び5の組成物では、比較例Aに

12.1比ベセモジュラス及び応力緩和が改善された。

【0074】実施例6及び比較例C、D

90重量部のスチレンブロックコポリマーと10重量部のメタロセンポリオレフィンとのブレンドを90°Cでトルエンに溶解し、3容量のメタノールで凝固させ、次いで真空炉で乾燥した。ブロックコポリマーは、ポリスチレンブロックの数平均分子量が7,200、飽和ブタジエンブロックの数平均分子量が35,300で、40%の1,2-付加を有するS-EB-Sブロックコポリマーであった。メタロセンポリオレフィンは、(Exxon Chemical製) EXACT 4011ポリマーであった。これはエチレンと17重量%の1-ブテンとのコポリマーである。

【0075】

【表4】

表 4

| <u>例</u> | <u>△</u> | <u>4</u> | <u>5</u> |
|--------------------|----------|----------|----------|
| S-EB-Sブロックコポリマー a) | 63 | 41.5 | 41.5 |
| メタロセンポリオレフィン | | | |
| 1 b) | | 41.5 | |
| 2 c) | | | 41.5 |
| 粘着付与樹脂 d) | 17 | 17 | 17 |
| 結晶性ポリオレフィン e) | 20 | 0 | 0 |

a. Shell Chemical Co. 製 Shell KRATON 61659 ポリマー。

b. Dow Chemical Co. 製 ENGAGE EG 8150 ポリマー (25% オクテン、密度 0.868)。

c. USA Exxon Chemical Co. 製 EXACT 4038 ポリマー。

d. Hercules 製 REGALREZ 1126 樹脂。

e. Quantum Chemical 製 PETROTRENE NA 601-04 樹脂。

【0076】

【表 5】

表5

| 例 | A | 4 | 5 |
|--------------------------------------|------|------|------|
| メルトフロー、190℃/2.16KG | 16 | 2.3 | 27 |
| ヒステリシス | | | |
| 回復可能エネルギー % | 67 | 67 | 63 |
| 150%伸び率における応力 | 198 | 225 | 247 |
| ヒステリシス残留歪 % | 14 | 15 | 16 |
| 荷重除去応力 atm | | | |
| サイクル1 | 9.1 | 9.9 | 10.4 |
| サイクル2 | 8.8 | 9.7 | 10.1 |
| 引張特性 | | | |
| 引張強さ atm | 94.0 | 97.9 | 89.0 |
| 極限伸び % | 64.7 | 66.1 | 77.6 |
| 100%モジュラス atm | 12.9 | 13.3 | 15.1 |
| 300%モジュラス atm | 18.7 | 21.8 | 23.2 |
| 500%モジュラス atm | 28.6 | 36.2 | 33.4 |
| 応力緩和 % | 34 | 30 | 32 |
| (160%伸び及び50.8cm/分の クロスヘッド速度で30分後) | | | |

【0077】次いで、140℃でブレンド厚さが0.05cmの圧縮成形フィルムを製造し、成分及び測定した比較特性を表6に示す。

【0078】
【表6】

表6

| 例 | 6 | C | D |
|-----------------|-------|-------|-------|
| 成分、重量部 | | | |
| S-EB-Sブロックコポリマー | 90 | 90 | 0 |
| メタロセンポリオレフィン | 10 | 0 | 10 |
| 引張特性 | | | |
| 引張強さ atm | 456.3 | 347.3 | 422.2 |
| 破断点伸び % | 810 | 720 | 1660 |
| 破断点引張残留歪 | 0 | 50 | 400 |

【0079】表6に示すように、各成分単独よりもブレンドの方が引張強さが大きくなり、引張残留歪は低下した。

【0080】実施例7～10、比較例C、E
90重量部のスチレンブロックコポリマーと異なる量のメタロセンポリオレフィンとのブレンドを90℃でトル

エンに溶解し、3容量のメタノールで凝固させ、次いで真空炉で乾燥した。ブロックコポリマーは、ポリスチレンブロックの数平均分子量が7,200、飽和ブタジエンブロックの数平均分子量が35,300で、40%の1,2-付加を有するS-EB-Sブロックコポリマーであった。メタロセンポリオレフィン、(Dow C

hemical製) ENGAGE 8100ポリマーであった。これはエチレンと24重量%の1-オクテンとのコポリマー(密度0.87)である。

【0081】次いで、140℃でブレンド厚さが0.0

5cmの圧縮成形フィルムを製造し、成分及び測定した比較特性を表7及び表8に示す。

【0082】

【表7】

表7

| 例 | C | 7 | 8 |
|-----------------|-------|-------|-------|
| 成分、重量部 | | | |
| S-EB-Sブロックコポリマー | 90 | 90 | 90 |
| メタロセンポリオレフィン | 0 | 60 | 135 |
| 引張特性 | | | |
| 引張強さ ata | 347.3 | 333.7 | 252.0 |
| 破断点伸び % | 720 | 850 | 870 |
| 破断点引張残留率 | 50 | 75 | 100 |

【表8】

表8

| 例 | 9 | 10 | E |
|-----------------|-------|-------|-------|
| 成分、重量部 | | | |
| S-EB-Sブロックコポリマー | 90 | 90 | 0 |
| メタロセンポリオレフィン | 270 | 810 | 10 |
| 引張特性 | | | |
| 引張強さ ata | 204.3 | 136.2 | 204.3 |
| 破断点伸び % | 920 | 910 | 1090 |
| 破断点引張残留率 | 100 | 150 | 200 |

【0084】実施例11及び比較例D

90重量部のスチレンブロックコポリマーとメタロセンポリオレフィンとのブレンドを90℃でトルエンに溶解し、3容量のメタノールで凝固させ、次いで真空炉で乾燥した。ブロックコポリマーは、ポリスチレンブロックの数平均分子量が19,000、飽和ブタジエンブロックの数平均分子量が88,000で、40%の1,2-付加を有するS-EB-Sブロックコポリマーであった。メタロセンポリオレフィンは、(Exxon Ch

emical製) EXACT 4011ポリマーであった。これはエチレンと17重量%の1-ブテンとのコポリマーである。

【0085】次いで、140℃でブレンド厚さが0.05cmの圧縮成形フィルムを製造し、成分及び測定した比較特性を表9に示す。

【0086】

【表9】

| 例 | II | II |
|---------------|-------|-------|
| 成分、重量部 | | |
| スチレンブロックコポリマー | 0 | 90 |
| メタロセンポリオレフィン | 10 | 60 |
| 引張特性 | | |
| 引張強さ atm | 422.2 | 408.6 |
| 破断点伸び % | 1060 | 890 |
| 破断点引張残留率 | 400 | 75 |

【0087】実施例12、13及び比較例F

以下の実施例で使用する低分子量水素化ブロックコポリマーは、ポリスチレン標準を用いてGPCで測定した総分子量が49700であり、ポリスチレン末端ブロックが30重量%の水素化スチレン-ブタジエンスチレンブロックコポリマーであった。水素化前の中間ブロックセグメントの1, 2-微細構造含有率は40%である。水素化すると、元の間ブロックのエチレン不飽和結合の95%以上が飽和した。

【0088】高分子量ブロックコポリマーも、水素化スチレン-ブタジエンスチレンブロックコポリマーであった。高分子量ブロックコポリマーは、ポリスチレン端ブロックが32重量%であり、ポリスチレン標準を用いてGPCで測定した総分子量は68000であった。水素化前の中間ブロックセグメントの1, 2-微細構造含有率は40%であり、水素化により、元の間ブロックのエチレン不飽和の95%以上が飽和した。

【0089】メタロセンポリオレフィンは、Dow Chemical Co. 製の実験用エチレン/1-オクテンコポリマー：XU-58320であった。メタロセンポリオレフィンの密度は0.86~0.91、分子量分布は3未満であり、8~30重量%のオクテンとエチレンとの分布は良好である。

【0090】使用する末端ブロック相容性樹脂は、スチレンモノマーから誘導された軟化点の高い純粋モノマー炭化水素樹脂：Piccolastic D125であった。この樹脂はHercules Inc. 製であった。この樹脂の環球式軟化点は125℃で、185℃での熔融粘度は100ポアズであった。

【0091】Pennzoil Company製非芳香族プロセス油Penreco 4434油を使用した。プロセス油は、以下の典型的な特性を示す：38度でのASTM D-445による粘度：370~410 SUS；15℃での比重：0.864~0.878；ASTM D-92による引火点：約238℃。

【0092】以下の実施例及び比較例で加えた添加剤には熱安定剤、粘着防止剤及びスリップ剤が含まれ、これ

らの添加剤により組成物の安定性を改善し、吹込成形したフィルムの粘着傾向を抑制する。

【0093】ブレンド組成物のメルトインデックスをASTM法D-1238、条件Eに従って調べた。試験は、2.4kgのプランジャー重量を用いて実施し、190℃で測定した。

【0094】ASTM D-882-81法に従ってInstron Model 1122試験機を用いて極限引張強さ及び伸びを調べた。フィルムの押出方向（機械方向、MD）及び押出方向に垂直な方向（機械方向を横断する方向、CD）で、フィルム特性を測定した。

【0095】永久歪を調べるために、試験片をASTM D-882-81に従って製造した。試験片をフィルムの押出方向（MD）に沿って切断した。Instron Model 1122試験機を使用して、試験片に150%歪の最大伸長を課し、次いで試験片が緩和状態（力がゼロ付近）になるまで、伸長と同一速度で緩和した。その後、もう一回負荷サイクルを課した。試験片が非負荷サイクルで緩和状態に達する長さを測定し、次いで、以下の式：

$$\text{永久歪} = 100\% \times \left[\frac{(\text{緩和状態の長さ} - \text{元の長さ})}{(\text{最大伸長長さ} - \text{元の長さ})} \right]$$

に従って永久歪を計算した。

【0096】回復可能エネルギーは、荷重サイクル中に貯蔵されたエネルギーに対する荷重除去サイクル中に開放されたエネルギーの比率である。

【0097】二軸スクリー押出機（直径=2.03cm、スクリー長さ対直径比（L/d）=20:1）により、水素化ブロックコポリマーを表10に示す他の成分と混合して実施例12、13及び比較例Fを製造した。幅30.5cmのスリットダイを備え、ダイギャップが0.05cmである直径1.9cmの一軸スクリーブラベンダー押出機を用い、キャストフィルム法で弾性フィルムを製造した。200℃の熔融温度で薄手（0.005~0.0127cm）のフィルムを得た。

【0098】水素化ブロックコポリマー100部に対してそれぞれ25部及び33部のメタロセンポリオレフィ

ンを組成物中に加えて実施例 1 2 及び 1 3 を製造した。
比較例 F の組成物にはメタロセンポリオレフィンが添加
しなかった。メタロセンポリオレフィンを加えて製造し
たフィルムは、表 1 0 に記載の特性で分かるように、弾

性回復特性及び機械特性が良好である。

【0099】

【表 1 0】

表 1 0

| | 実施例 | | 比較例 |
|--------------------|-------|-------|-------|
| | 12 | 13 | F |
| 組成、重量部 | | | |
| 高分子量ブロックコポリマー | 60 | 60 | 60 |
| 低分子量ブロックコポリマー | 40 | 40 | 40 |
| メタロセンポリオレフィン | 25 | 33 | |
| Piccolastic D125 | 20 | 20 | 20 |
| プロセス油、Penreco 4434 | 45 | 45 | 45 |
| 添加剤パッケージ | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| フィルム流延 | | | |
| 溶融温度、℃ | 200 | 200 | 200 |
| フィルム厚さ、ミル | 5 | 5 | 5 |
| 物理的性質 | | | |
| メルトインデックス、gm/10分 | 1.8 | 2.2 | 1.8 |
| 引張強さ、atm | | | |
| 機械方向 | 122.6 | 110.3 | 177.1 |
| 横断方向 | 115.8 | 95.3 | 173.0 |
| 伸縮率、% | | | |
| 機械方向 | 920 | 850 | 930 |
| 横断方向 | 840 | 790 | 910 |
| 100%モジュラス、atm | | | |
| 機械方向 | 10.2 | 12.3 | 15.7 |
| 横断方向 | 8.9 | 8.9 | 7.5 |
| 300%モジュラス、atm | | | |
| 機械方向 | 18.4 | 21.1 | 26.6 |
| 横断方向 | 15.7 | 15.0 | 12.9 |
| 150%伸び後のサイクル試験、MD | | | |
| 永久歪、% | 11 | 12 | 10 |
| 回復可能エネルギー、% | 72 | 70 | 68 |

【0100】本発明をある好ましい実施態様について説明したが、本発明に包含される主題はこれらの特定の
実施態様には限定されないものであり、逆に、本発明の主

題は、特許請求の範囲に包含され得る全ての代替例、変
形例及び同等例を包含するものとする。

フロントページの続き

(72)発明者 ロナルド・ジェイムズ・ホクスマイヤー
アメリカ合衆国、テキサス・77082、ヒュ
ーストン、ウェイパーク・ドライブ・2823

(72)発明者 ロドニー・レイ・ピース
アメリカ合衆国、テキサス・77095、ヒュ
ーストン、プラム・レーク・8307